

Bulletin of the Agricultural Chemical Society of Japan.

TRANSACTIONS

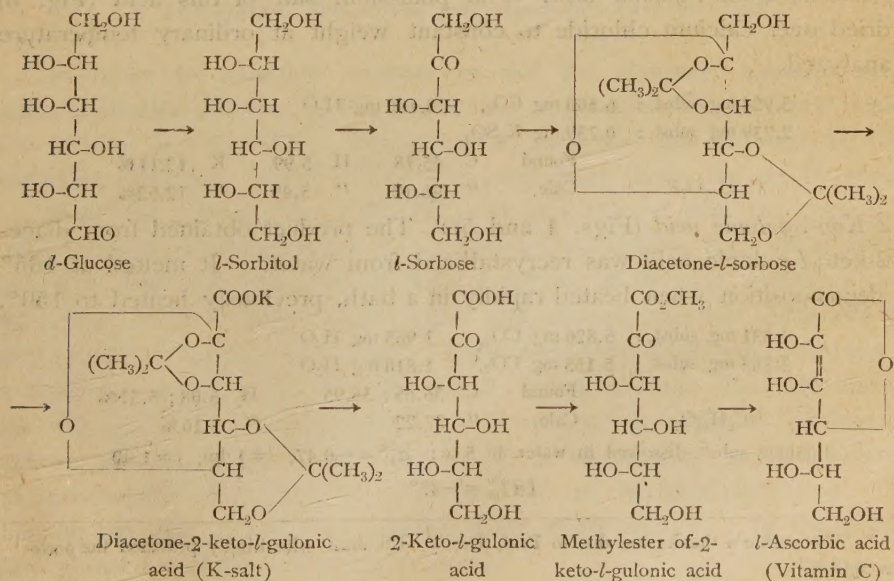
Synthesis of Ascorbic Acid and Its Identity with Vitamin C.

Suttekiti MARUYAMA.

(Institute of Physical and Chemical Research, Hongo, Tokyo)

(Received March 18, 1935.)

The author has already stated in his preceding papers⁽¹⁾ that ascorbic acid isolated from suprarenal glands as well as from many vegetables, such as "Daikon" juice (*Daikon*, *Rhapanus Sativus* L.), Japanese green tea, etc. is identical with vitamin C. The possibility is, however, not yet excluded that the antiscorbutic potency may be exerted by a trace of some unknown substance still adhering to the acid. So the author has prepared ascorbic acid synthetically and proved that it has the same potency as the natural product. The synthesis was carried out after T. Reichstein according to the following scheme :



The synthetical preparation was identical, not only in its physical and chemical properties, but also in its antiscorbutic power, with natural ascorbic acid, a daily dose of 0.8 mg *per os* being sufficient to cure the scurvy of guinea pigs.

EXPERIMENTAL

The author, in synthesizing ascorbic acid, followed as strictly as possible the directions described by T. Reichstein⁽²⁾, and the result so obtained in every step of the above mentioned series of reactions agreed substantially quite well with Reichstein, so far as the author has examined. For this reason, only a brief account will be given below for some necessary knowledge of the intermediate reaction products and of the last one which the author has obtained.

l-Sorbose: Sorbitol was first prepared from glucose by reduction with sodium amalgam³ and then converted into sorbose by biochemical oxidation⁴ with *bacterium xylium*, according to the directions recommended by Schlubach and Vorwerk⁵. Sorbose obtained in this way melted at 159–161°.

Monoacetone-l-sorbose (Fig. 1). After recrystallization from acetic ether, it melted at 92–93°.

Diacetone-l-sorbose (Fig. 2). After recrystallization from benzine (b p 60–80°), it melted at 77–78°.

5.546 mg subst.:	11.204 mg CO ₂ ,	3.925 mg H ₂ O	
	Found	C 55.10	H 7.92%
C ₁₂ H ₂₀ O ₆	Calc.	" 55.35	" 7.75%
0.0500 g subst. dissolved in water to 5 cc:	$\alpha_D^{20} = -0.19$, $c=1.00$, $l=1$ dm		
	$[\alpha]_D^{20} = -19^\circ$		

Diacetone-2-keto-l-gulonic acid. The potassium salt of this acid (Fig. 3) was dried over calcium chloride to constant weight at ordinary temperature and analyzed.

3.924 mg subst.:	6.500 mg CO ₂ ,	2.100 mg H ₂ O	
2.739 mg subst.:	0.739 mg K ₂ SO ₄		
	Found	C 45.18	H 5.99 K 12.11%
C ₁₂ H ₁₇ O ₇ K	Calc.	" 46.12	" 5.49 " 12.52%

2-Keto-l-gulonic acid (Figs. 4 and 5): The product obtained from diacetone-2-keto-l-gulonic acid was recrystallized from water. It melted at 165° with decomposition when heated rapidly in a bath, previously heated to 150°.

4.331 mg subst.:	5.820 mg CO ₂ ,	1.965 mg H ₂ O	
3.805 mg subst.:	5.155 mg CO ₂ ,	1.810 mg H ₂ O	
	Found	C 36.65; 36.95	H 5.08; 5.32%
C ₆ H ₁₀ O ₇	Calc.	" 37.22	" 5.16%
0.0500 g subst. dissolved in water to 5 cc:	$\alpha_D^{20} = -0.47$, $l=1$ dm, $c=1.00$		
	$[\alpha]_D^{20} = -47^\circ$		

* The author's thanks are due to Prof. Dr. T. Takahasi who kindly provided the *bacterium xylium*.

Methylester of 2-keto-L-gulonic (Fig. 6): This substance was prepared from 2-keto-L-gulonic acid and melted at 155—157°.

4.571 mg subst.:	6.480 mg CO ₂ ,	2.405 mg H ₂ O	
	Found	C 40.45	H 5.89%
C ₇ H ₁₂ O ₇	Calc.	" 40.36	" 5.82%

Ascorbic acid (Fig. 7): The crude product obtained from methylester of 2-keto-L-gulonic acid melted at 175—178°. After recrystallization from methyl alcohol-petroleum ether-ether, it melted at 185—187° with decomposition. When mixed with natural ascorbic acid having the same m.p., it showed no depression.

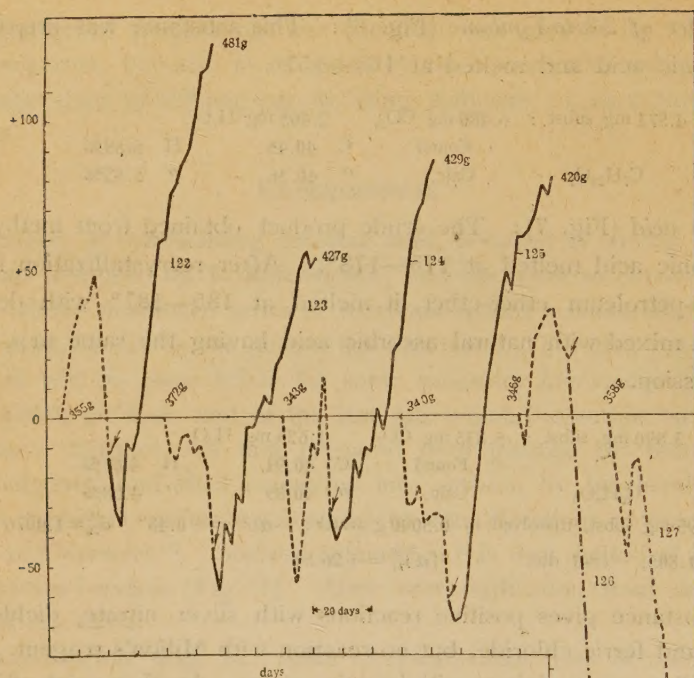
3.890 mg subst.:	5.835 mg CO ₂ ,	1.625 mg H ₂ O	
	Found	C 40.91	H 4.67%
C ₆ H ₈ O ₆	Calc.	" 40.89	" 4.58%
9.195 mg subst. dissolved in 0.5040 g water: $\alpha_D^{20} = +0.48^\circ$ $d_{20}^{20} = 1.0076$			
$n = 1.805$, $l = 1$ dm, $[\alpha]_D^{20} = +26.59$			

The substance gives positive reactions with silver nitrate, dichlorophenol-indophenol and ferric chloride, but no reaction with Millon's reagent. It gives neither turbidity nor precipitate with bromine water. Another point of interest is that the synthetic ascorbic acid, like the natural one, does not give Molisch's reaction with α -naphthol and sulphuric acid. It may be here remarked that Szent-Györgyi's first preparation of ascorbic acid⁽¹⁾ must have still contained some sugar-like or glucosidic impurity which showed Molisch's reaction.

Therapeutic Experiment with Synthetic Ascorbic Acid.

In order to ascertain whether or not the synthetic ascorbic acid is antiscorbutically effective, a therapeutic test was made with the crude preparation melting at 175—178°. The procedure used was just the same as described in the preceding paper⁽¹⁾. The following chart shows the result obtained.

Four test animals Nos. 122, 123, 124 and 125, at first fed only on the usual vitamin-C-deficient basal diet, suffered from scurvy, but, when given on and after the 11th day each a dose of 0.8 mg of the test substance *per os* daily, they restored their usual health and normal growth. After 52 days they remained completely healthy. They were then subjected to autopsy and revealed no symptoms of scurvy. Of 2 control animals, Nos. 126 and 127, one was fed on both the basal diet and sorbose, in order to confirm that sorbose, though prepared from sorbitol by a biochemical method, possesses no antiscorbutic effect, and the other was fed on the basal diet alone. They died on the 24th day or so, suffering from severe scurvy. In the autopsy, they showed marked symptoms of scurvy.



Chart—Growth-curves of guinea pigs fed on vitamin-C-deficient basal diet with or without synthetic ascorbic acid. Animals Nos. 122—125 took each a dose of 0.8 mg of the synthetic ascorbic acid preparation of m.p. 175—178° per 100g daily. The control No. 125 took daily a dose of 1 mg of sorbose, No. 127 received no supplement. The lines denote: ----- basal diet alone, ——— basal diet and ascorbic acid, ——— basal diet and sorbose.



Fig. 1—Monoacetone-*l*-sorbose, recrystd. from acetic ether.

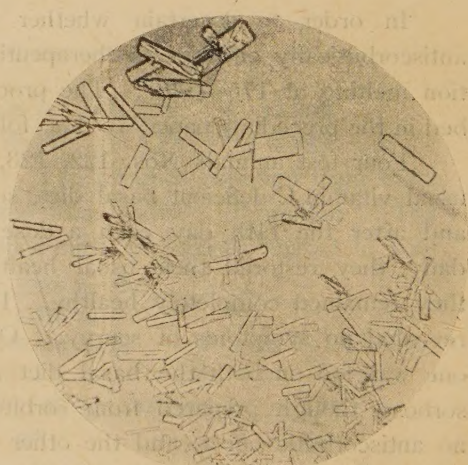


Fig. 2—Diacetone-*l*-sorbose, recrystd. from benzene.

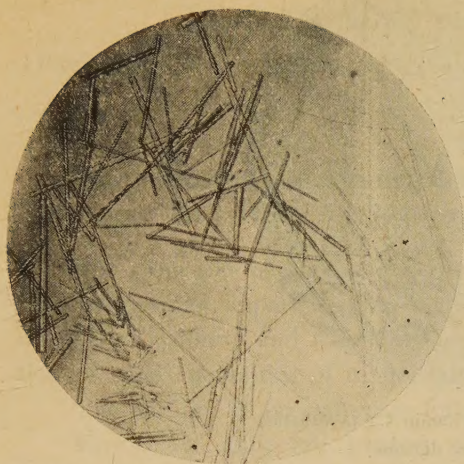


Fig. 3—Potassium salt of Diacetone-2-keto-*L*-gulonic acid, recrystd. from absolute alcohol.

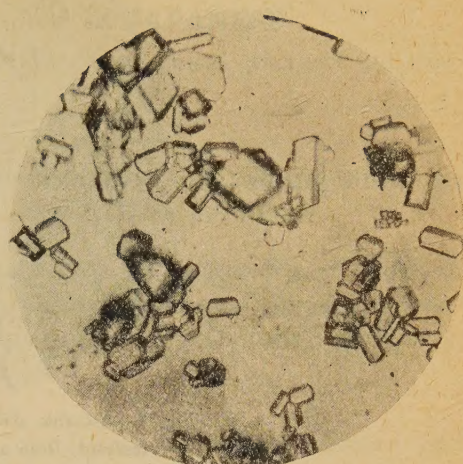


Fig. 4—2-Keto-*L*-gulonic acid, recrystd. from water.

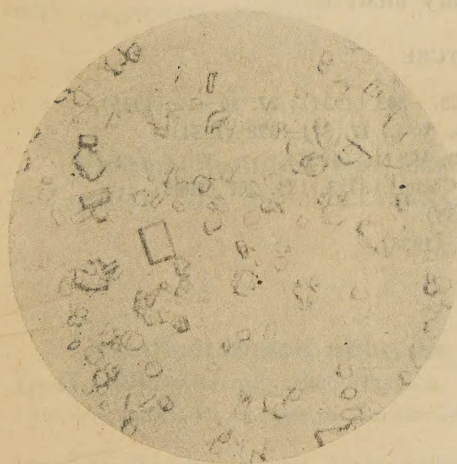


Fig. 5—2-Keto-*L*-gulonic acid, recrystd. from water.

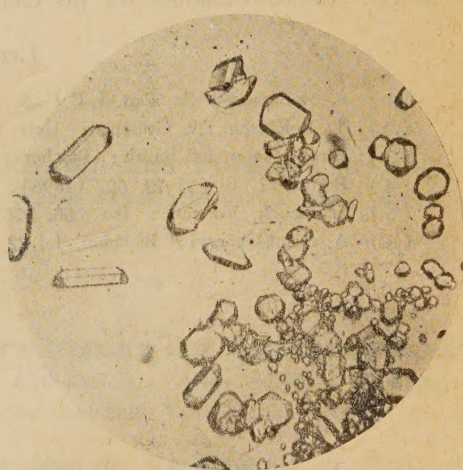


Fig. 6—Methylester of 2-keto-*L*-gulonic acid, recrystd. from methyl alcohol.

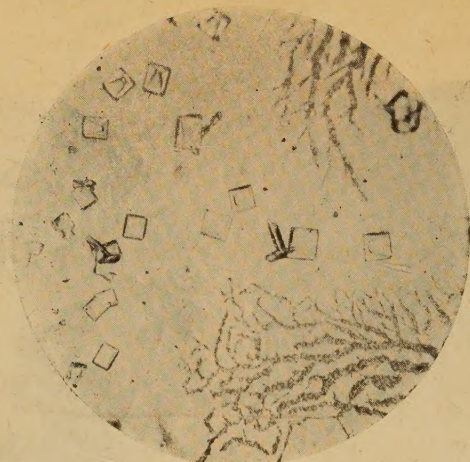


Fig. 7—Ascorbic acid (Vitamin C) (synthetic)
recrystd. from acetone dioxane.

The above results indicate that the synthetic ascorbic acid has the same potency as the natural acid.

Therefore, it can be concluded that ascorbic acid itself is vitamin C.

The author expresses his sincere thanks to Professor Dr. Umetaro Suzuki for his kind advices throughout the work, he is also indebted to Dr. Saburo Funahasi for his elementary analysis.

LITERATURE

- (1) S. Maruyama: *Sc. Pap. I. P. C. R.*, **24**, 287—303 (1934); **27**, 10—12 (1935).
- (2) T. Reichstein, A. Grüssner: *Helv. Chem. Acta.*, **17**, 311—328 (1934).
- (3) Davis, Stater and Smith: *Biochem. J.*, **20**, II, 116 (1926).
- (4) Bertrand: *Bt [3]* **15**, 627 (1896); *Am. Chem.*, (8) **3**, 183, 227 (1904).
- (5) Schlubach, Vorwerk: *Ber.*, **66**, 1251 (1933).
- (6) A. Szent-Györgyi: *Biochem. J.*, **22**, 1387 (1928).

ABSTRACTS

from

TRANSACTIONS published in JAPANESE

(Pages refer to the Japanese originals of this volume unless otherwise noticed)

The Micro-Colorimetric Determination of Magnesium in Milk. (pp. 431~434): By Masayoshi SATO & Kiichi MURATA.

The principle of this method is based upon the observation of Kolthoff, that magnesium impart a pink color to alkaline solution of acridine sulpho-dye (Titan yellow) and this dye can be used for the colorimetric determination of small quantities of magnesium.

The outline of procedure is follows:

Five cc of milk are treated with dazol reagent, acetate mixture and uranium acetate. The coagulum is allowed to stand for about 5 minutes, then filtered off, and 5 cc protein free filtrate is taken 25 cc flask and calcium precipitated by mean of the Clark's method.

For the determination of magnesium 2 cc of the supernat fluid are pipetted off into a 25 cc flask, 5 cc of 0.5% soluble starch added, then 0.4 cc of dye (Titan yellow) and 1.5 cc of 0.4 N. sodium hydroxide respectively.

The content are mixed throughly and compared Bürker colorimeter with magnesium standard.

Untersuchungen von Essigbakterien aus Formosa (VI). (pp. 435~455): Von Shosuke TANAKA. (Government Research Institute, Formosa Japan.)**Untersuchungen über die Verwitterung der Eruptivgesteine I~II.**—Verwitterung der Basalte. (pp. 456~472): Von Mituru HARADA. (Aus dem Institut für Geologie der Landwirtschaftlichen Hochschule Tottori, Japan.)

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Verwitterung der Basalte des San-in Gebietes in Japan sind folgende.

1. Der Profilen der Olivinbasalte sind 5 Stufen von nachstehender Beschaffenheit entnommen worden: (1) Frisches Gestein. (2) Verwitterte dünne Schicht über frischem Gestein. Der Basalt geht an der Oberfläche in eine 0,5~2 cm stark verwitterte gelblichgraue Schicht über: die Grenze zwischen

den beiden ist scharf. (3) Graue Unterhorizont, der aus dem unter Texturerhaltung des Gesteins sehr stark chemisch umgewandelten, aber noch an Ort und Stelle befindlichen Verwitterungsprodukt besteht (über 500 cm Mächtigkeit). Das Product entspricht dem Zersatz nach Harrassowitz. In diesem Horizont befinden sich weisse oder graue Spaltungsausfüllungsmassen. (4) Hellbräunlichgrauer Mittelhorizont, der nicht völlig die Gesteinstextur beibehalten hat und im etwas lockerem Zustande ist (100~200 cm Dicke). (5) Rötlichbrauner Oberhorizont. Humusarmer Boden (100~200 cm Dicke).

2. Beim Profil des Nephelinbasaltes gibt es folgende 4 Stufen: (1) Frisches Gestein. (2) Gelbliche dünne Verwitterungsschicht über dem Gestein. Die Grenze zwischen frischem Gestein und dieser Schicht ist scharf. (3) Hellkressfarbiger Unterhorizont (über 200 cm Mächtigkeit). (4) Kressfarbiger Oberhorizont, der aus Lehm besteht (100 cm Dicke).

3. Das Profil des Trachybasaltes hat folgende 4 Stufen: (1) Frisches Gestein. (2) Grauer Unterhorizont (einige m Dicke). Dieser Horizont hat die Gesteinstextur beibehalten und verwittert nicht so stark wie der Unterhorizont des Olivinbasaltes. Das frische Gestein geht allmählich in das Verwitterungsprodukt über, und es besteht keine scharfe Grenz zwischen den beiden. (3) Hellbrauner Mittelhorizont. (80 cm Dicke). (4) Brauner Oberhorizont 60 cm Dicke).

4. Im Beginn der Verwitterung nimmt der si-Wert (nach Niggli) etwas ab, und nachher wächst deutlich an. Der al-Wert wächst mit dem Fortschreiten der Verwitterung an. Die Spaltungsausfüllungsmasse hat den grössten ki- und al-Wert. Die Zunahme des fm-Wertes im Beginn der Verwitterung beruht auf einem Ansteigen des f-Wertes, während der m-Wert sich vermindert. Der f-Wert vermindert sich auch bei der weiteren Verwitterung. Die Verminderungen des c-, alk- und m-Wertes sind beim Olivinbasalt bedeutend, beim Trachybasalt und Unterhorizont des Nephelinbasaltes dagegen verhältnismässig geringer. Die Zunahme des k- und m/c- Wertes zeigt, dass Na mehr als K, und Ca mehr als Mg ausgewaschen wurde.

5. Aus dem Olivin- und Nephelinbasalt entstehen die sehr basenarmen ungesättigten Rotlehme. Dagegen entsteht aus dem Trachybasalt der basenreiche fruchtbare Braunlehm. Alle Horizonte enthalten kleine Mengen an freier Tonerde. (Die Überschüsse der Tonerde im 5%igen KOH-Auszug sind 1~1,5%).

6. Die Zersätze und dünnen verwitterten Schichten über den Gesteinen enthalten bedeutende Mengen an salzsäurezersetzbarem Anteil, der nach dem ki-Wert dem Halloysit entspricht, und fast keinen Kaolinanteil. Die Oberhorizonte dagegen bestehen hauptsächlich aus Halloysit und Kaolinit. Es ist anzunehmen, dass beim Basalt zuerst keine Kaolinitisierung, sondern nur die Bildung von Halloysit erfolgt, und Kaolinit nachher durch die Veränderung

des Halloysits entsteht. Die erste Umwandlung des Plagioklases, Augits und der Hornblende ist eine Halloysitisierung. Bei der Verwitterung des Basaltes ist die Kaolinitisierung sekundär.

7. Der Quotient k_i im Oberhorizont vermindert sich beim Salzsäureauszug ($1,4 \sim 1,7$), dagegen nimmt er bei Bauschanalyse zu ($2,0 \sim 3,6$). Die Ursache hierfür liegt darin, dass eine Zersetzung des Halloysits stattgefunden hat und die dabei entstandene Tonerde ziemlich beweglich ist, die Kieselsäure sich aber in Quarz umgewandelt hat.

8. Durch die Elektrodialyse wurde Tonerde mit Kieselsäure zusammen als Komplexionen, bei dem stark entbasten Verwitterungsprodukt von Anfang an, bei dem basenreichen Produkt aber erst nach der Entfernung der Basen, in die Kathodenkammer übergeführt. Bei der Elektrodialyse fand eine Zersetzung statt, in besonders hohem Masse bei dem basenreichen Verwitterungsprodukt. Daher kann das End-pH und die Austauschneutralität nach Mattson nicht genau bestimmt werden. Für die durch Elektrodialyse wenig zersetzbaren Verwitterungsprodukte der Olivinbasalte nehmen diese Werte mit der Verwitterung zu.

Acids and Alcohols as a Nutrient of Monascus. (pp. 473~479):

By Kikichi SATO and Iwao NAITO. (Laboratory of the Monopoly Bureau of Formosa, Japan.)

Studies on Amylosynthese. XXVII.—On the Amylosynthese of Higher Plants which accumulate Starch. (pp. 480~483): By Toyosaku MINAGAWA. (Agr. Chemical Laboratory, Tokyo Imperial University.)

Studies on Amylosynthese. XXVIII.—Studies on Reaction Velocity. (pp. 483~488): By Toyosaku MINAGAWA. (Agr. Chemical Laboratory, Tokyo Imperial University.)

Über ein neues kristallinisches Diterpen "Sciadopiten" aus dem Blatt- und Zweigöl von *Sciadopitys verticillata* S. et Z. I. Mitt.—Über die Eigenschaften des Sciadopitens. (pp. 489~494): Von Kitsuji NISHIDA und Hidetake UOTA.

Sciadopitys verticillata S. et Z. (Schirmtanne) wächst nur in SüdJapan, besonders im östlichen Zentral-Hodo am Kiso, auf Koyasan (daher japanische Name Koya-maki) und in seiner unmittelbaren Umgebung, selten auf Shikoku und Kyushu. Es wird als Baumholz und Möbelholz, besonders als Fassholz hoch geschätzt, und auch als Zierbaum in Tempelhöfen angepflanzt. Durch die schirmförmigen anstehenden, grossen Doppelnadeln wird es von allen übrigen Koniferen gut unterschieden.

Wir isolierten aus dem Blatt- und Zweigöl von *Podocarpus macrophylla* Don. zwei bis heute unbekannte Diterpene $C_{30}H_{52}$, die α - und β -Podocarpren⁽¹⁾ benannt wurden. J. Kawamura⁽²⁾ gibt an, α -Podocarpren durch Mischprobe im ätherischen Oel aus *Sciadopitys verticillata* nachgewiesen zu haben. Bezüglich der weiteren Aufklärung unternahmen wir, α -Podocarpren aus Schirmtanne infolge ihrer ausgedehnten Verbreitung und etwas grösserer Ausbeute zu gewinnen, dabei scheidet sich aber ein neuer Kristall ab, aus dem man ca 74 g in schuppenförmigen Kristallen von Smp. 95~96° nach vielmaligem Umkristallisieren erhält, so dass dieses Kristall mit Sicherheit von α -Podocarpren oder zwei anderen kristallinen Diterpenen⁽²⁾ (δ -Podocarpren von Smp. 65° und Diterpen-X von Smp. 111~112°) unterschieden werden kann. Dieses neue Diterpen der Schirmtanne benannten wir zur Unterscheidung zweckmässig Sciadopiten.

Die Untersuchung des ätherischen Oels beweist den Unterschied der Bestandteile mit dem aus ein und derselben Pflanzenart abgetrennten. Diese Tatsache beruht auf verschiedenen Faktoren, z. B. Standort, Arten der Bäume, Klima, Hybridisation, Jahreszeit usw., und es äussern sich Zweifel, ob die so isolierten Präparate infolge einiger unbekannten Umlagerungen in der Pflanze selbst oder während der Extraktion chemisch verändert sind.

Baker und Smith⁽³⁾ fanden früher im Destillationsrückstand des Oels von *Phyllocladus rhomboidalis* ein kristallinisches, farbloses Diterpen (Smp. 95°, $[\alpha]_D + 16,06^\circ$), das mit Brom und Permanganat beständig ist und *Phyllocladen* benannt wurde. Dieses Diterpen ist bisher in seinen chemischen Eigenschaften nicht näher aufgeklärt worden.

E. J. Blakie⁽⁴⁾ erhielt bei Untersuchung des ätherischen Oels von *Dacrydium colensoi* ein Diterpen von Smp. 91°, das mit dem aus Oel von *Dacrydium biforme* identisch ist und das früher Goudie⁽⁵⁾ und Aitken^(6,7) Dacren von Smp. 96° bezeichneten, von dem weitere bemerkenswerte Resultate in seiner chemischen Beziehung noch nicht festgestellt wurden. In der Analyse und im übrigen Verhalten, z. B. $[\alpha]_D$, Smp. von Hydrochlorid und HCl-Spalt.-Produkt, erinnert Sciadopiten ganz an Dacren, doch bleibt die Frage noch offen, ob es mit diesem identisch ist: das nach der Versetzung des Amylnitrits ausgeführte Produkt unterschied sich nämlich weder in der Kristallform noch in Zersetzungspunkt von dem Dacren.

Isolierung des Sciadopiten.

Als Ausgangsmaterial wurde das ätherische Oel aus dem Blatt und Zweig von *Sciadopitys verticillata* S. et Z. benutzt: nach Entwässerung mit Natriumsulfat wurden auch andere Terpene gewonnene. Die Ausbeute betrug 0,248%. Zur Isolierung des Sciadopitens wurde das Oel im Vakuum unter Einleitung von CO₂-Gas, wie folgende Tabelle zeigt, fraktioniert:

Fraktion	Druck (mm)	Temperatur (°C)	Ausbeute (g)	Farbe	Fraktion	Druck (mm)	Temperatur (°C)	Ausbeute (g)	Farbe
I	18	56~57	180	farblos	VII	2	125~139	26.5	hellgelb
II	18	60~63	289	"	VIII	1	139~143	61	"
I'	19	60~62	288	"	IX	1	143~150	22.2	"
II'	20	62~72	75	"	X	1	151~158	94.5	gelb
III	16	73~75	70	hellgelb	XI	1	159~161	113.5	"
IV	3	106~112	87	"	XII	1	161~163	18.5	"
V	2	112~114	85	"	Rückstand			59	gelbliche Masse.
VI	2	115~122	31.5	"					

Unter Kühlung mit Eis der Fraktionen IX~XII (über 145° bei 1 mm abdestillierte Anteile) wird der Kristall geliefert. Das so erstarrende Destillat wurde auf dem Nutsche möglich schnell abgesogen, und alsdann auf eine Tomplatte gestrichen, um anhaftende Oel zu beseitigen, dabei erhielt man das schuppenförmige Kristall; die Ausbeute betrug 74 g, entsprechend 4,98% des ursprünglichen Oels. Es schmilzt nach zwei maligem Umkristallisieren aus Aether und Methanol bei 95~96°C., während von dem früheren Beobachter⁽²⁾ (*β*-Podocarpren aus *Sciadopitys verticillata*) ein Schmelzpunktangabe von 50° gemacht wurde. Zur Trennung des Diterpen-X von Smp. 111~112° wurde der Kristall wiederholt in Aether gelöst und durch Versetzung mit Alkohol fraktioniert, wobei aber Schmelzpunkt (95~96°) des so ausgeschiedenen Kristalles sich gleich erwies. Es führte uns zum Resultate, dass das aus Blatt- und Zweigöl der Schirmtanne isolierte Diterpen eine einheitliche neue Substanz ist, die wir Sciadopiten bezeichnen.

Eigenschaften des Sciadopitens.

Nach Umkristallisieren aus Aether und Alkohol oder nur aus Alkohol stellt es geruch- und farblose glänzende Tafeln oder Schuppen dar; sie sind leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Petroläther und Aceton. In Eisessig, Methanol und Alkohol löst es sich in der Hitze leicht, aber in der Kälte schwer, in Wasser, Natriumkarbonat- und Alkalilösung weder in der Kälte noch in der Hitze. Mit konz. Schwefelsäure wird es sofort gelb gefärbt und die Färbung verschwindet selbst nicht nach einigen Tagen. Es verschwindet sofort in ätherischer oder chloroformischer Bromlösung während es in

Acetonlösung mit Kaliumpermanganat beständig ist. Die Reaktion von Nastjukow ist negativ.

Bestimmung der Jodzahl:

0,2917 g Sciadopiten wurden nach Hüblscher Methode mit alkoholischer Jod-Sublimatlösung über Nacht vor Licht geschützt stehen gelassen, dann der Ueberschuss des Jods mit $N/10$ -Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert; heirbei verbrauchte man 21,78 ccm, während bei der Kontrolle 44,69 ccm der Thio-sulfatlösung eingebracht wurden.

$$J. Z. = \frac{0,012693 \times 22,01 \times 100}{0,2917} = 95,77$$

Ber. für $C_{20}H_{32}$ F 93.24

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{(+0,34) \times 6,3}{0,5 \times 0,3875} = +11,05 \text{ (in Chloroform)}$$

3,999 mg Subst. gaben 12,930 mg CO_2 und 4,365 mg H_2O .

3,153 mg Subst. gaben 10,124 mg CO_2 und 3,336 mg H_2O .

$C_{20}H_{32}$ Ber. C 88,15 H 11,85%.

Gef. C 88,18; 88,07 H 12,21; 12,01%.

Molekulargewichtsbestimmung.

0,257 mg Subst. 1,925 mg Kampfer; Δt 18,0°

Mol. G.w. für $C_{20}H_{32}$ Ber. 272

Gef. 282

Sciadopitennitrosochlorid.

0,5 g Sciadopiten wurden mit 1 g Amylnitrit und 2 g Eisessig versetzt und in einer Kältemischung abgekühlt, sodann 0,5 ccm konz. Salzsäure tropfenweise hinzugesetzt, wodurch die Mischung grünliche Farbe annimmt. Nach einer Nacht wurde der ausgeschiedene Kristall abfiltriert und auf der Tonplatte gesammelt. Nach Umkristallisieren aus Chloroform und Aceton erhielt man farblose Kriställchen von Zersp. 127~128°.

3,506 mg Subst. gaben 0,133 ccm N (23,4°, 764,2 mm).

3,402 mg Subst. gaben 0,121 ccm N (24,6°, 766 mm).

6,148 mg Subst. gaben 2,649 mg AgCl.

$C_{20}H_{32}NOCl$ Ber. N 4,15 Cl 10.50%.

Gef. N 4.43; 4,03 Cl 10,66%.

Sciadopitennitrosat.

0,5 g Sciadopiten wurden mit 2 g Amylnitrit und 1 g Eisessig versetzt, dann wurde es mit Eiskochsalz gut erkaltet und dann kristallisierte nach einiger Zeit durch Zusatz einer Lösung von Salpetersäure, die 1 g konz. Salpetersäure auf 3 g Eisessig enthielt, das Sciadopitennitrosat in feinen Kriställchen aus, die nach dem Umkristallisieren aus Chloroform und Aceton als fein weisses kristallinisches Pulver den Zersp. 126~127° besitzen.

5,260 mg Subst. gaben 0,351 ccm N (23,9°, 765,7 mm).

$C_{20}H_{32}N_2O_4$ Ber. N 7,69%.

Gef. N 7,57%.

Sciadopitenmonohydrochlorid.

2 g Sciadopiten wurden mit 30 ccm trockenem Aether verdünnt und mit ganz getrocknetem Chlorwasserstoff unter starker Abkühlung gesättigt. Es bleibt über Nacht im Eiszimmer stehen, dann wurde Aether und überschüssiges Chlorwasserstoffgas unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde wieder in Aether gelöst, dann Methanol und Wasser zugefügt, wobei sich das Hydrochlorid in schönen farblosen glänzenden Schuppen abscheidet. Es fängt bei 101° an zu sintern und schmilzt bei 106° unter Schäumen und Zersetzung. In Aether, Chloroform, Petroläther, Benzol, Aceton und Essigester ist es sehr leicht löslich, in Eisessig, Methanol und Alkohol in der Kälte schwer löslich. Beim längerem Stehen vermindert es sich an Chlorwasserstoffgehalt und geht am Ende in ein Isomer des Kohlenwasserstoffs über.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{(+0.17) \times 6.3}{0.2756 \times 0.5} = +7.77 \text{ (in Benzol)}$$

4,470 mg Subst. gaben 1,903 mg AgCl.

6,681 mg Subst. gaben 2,907 mg AgCl.

$C_{20}H_{32}HCl$	Ber.	Cl	11,49%.
	Gef.	Cl	10,53; 10,79%.

Salzsäureabspaltung aus Hydrochlorid.

1,9 g Sciadopiten wurden mit 1,2 g Kaliumacetat in 30 ccm Alkohol eine drittel Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, der ausgeschiedene Kristall nach dem Erkalten filtriert und mit kaltem Alkohol gewaschen. Es kristallisiert aus dem heissem Alkohol in langen durchsichtigen Nadeln aus und erwies sich Smp. $106 \sim 107^{\circ}$, und wurde Isosciadopiten benannt. Es ist in Aceton, Eisessig, Methanol und Alkohol in der Kälte leicht löslich, und in Wasser, Natriumkarbonat und Aetzalkalien weder in der Kälte noch in der Hitze. Mit konz. Schwefelsäure löst es sich gelblich, gegen Permanganat und Brom ist es beständig.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{(+0.44) \times 6}{0.1193 \times 1} = +22,13^{\circ} \text{ (in Chloroform),}$$

3,921 mg Subst. gaben 12,661 mg CO_2 und 4,181 mg H_2O .

4,232 mg Subst. gaben 13,658 mg CO_2 und 4,547 mg H_2O .

$C_{20}H_{32}$	Ber.	C	88,12	H	11,85%.
	Gef.	C	88,12; 88,02	H	11,93; 12,02%.

Molekulargewichtsbestimmung.

0,413 mg Subst., 5,161 mg Kampfer; dt $11,0^{\circ}$.

$C_{20}H_{32}$	Ber.	272	Gef.	276.
----------------	------	-----	------	------

Einwirkung der Ameisensäure.

1 g Sciadopiten wurde mit je 10 ccm Ameisensäure und Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade im Sieden 10 Stunden lang gekocht. Der nach

der Abkühlen ausgeschiedene Kristall schmilzt bei $95\sim 96^\circ$ und zeigt keine Schmelzpunktsdepression bei Mischprobe mit Sciadopiten. Sciadopiten wird also mit Ameisensäure nicht isomerisiert.

Isomerisierung des Sciadopitens mit Schwefelsäure.

1 g Sciadopiten wurde mit 20 ccm Alkohol und 1 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und dann 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Wir filtrierten das ausgeschiedene Kristall ab, waschen es mit kaltem Alkohol, kristallisierten dann wieder aus heissem Alkohol. Der so erhaltene Kristall bildet farblose lange Nadeln, dessen Schmelzpunkt bei $108\sim 109^\circ$ liegt; er wird durch Mischen des durch Salzsäurespaltung aus dem Hydrochlorid dargestellten Präparats nicht erniedrigt. Es folgt aus diesem Befunde, dass es durch Schwefelsäure auch in Isosciadopiten isomerisiert werden kann, darüber wollen wir in der nächsten Mitteilung berichten.

Die folgende Tabelle zeigt die Schmelzpunkte und spez. Drehungsmögen des α -Podocarprens, Sciadopitens und Dacrens.

	α -Podocarpren	Sciadopiten	Dacren
Schmelzpunkt	$50^\circ(1, 2)$	$95\sim 96^\circ$	$91^\circ(5), 96^\circ(4)$
Spez. Drehungsvermögen	$[\alpha]_D^{20} = -111,71^\circ$ (in Chloroform ⁽²⁾) $[\alpha]_D^{11} = -71,9^\circ$ (in Bromoform ⁽¹⁾)	$[\alpha]_D^{20} = +11,06^\circ$ (in Chloroform)	$14,9^\circ(5), 10,7^\circ(4)$
Hydrochlorid			
Schmelzpunkt	$114\sim 115^\circ(1)$ $115\sim 117^\circ(2)$	106°	$108,5^\circ(6)$
Spez. Drehungsvermögen	$[\alpha]_D^{20} = -27,4^\circ$ (in Benzol ⁽¹⁾)	$[\alpha]_D^{20} = +7,77^\circ$ (in Benzol)	$+10,9^\circ(6)$
HCl-Spaltungsprodukt			
Schmelzpunkt	$47\sim 50^\circ(1) \text{ \& } 197\sim 199^\circ(1)$ $65^\circ(2)$	$106\sim 107^\circ$ $108\sim 109^\circ$ (mit SO_4H_2 isomerisiert)	$107^\circ(6)$
Spez. Drehungsvermögen	$[\alpha]_D^{11} = -27,10$ (in Chloroform ⁽²⁾)	$[\alpha]_D^{20} = +22,13^\circ$ (in Chloroform)	$+48,4^\circ(6)$
Nitrosochlorid			
Zersetzungspunkt	$136^\circ(2)$	$127\sim 128^\circ$	Nicht kristallinisch
Nitrosat			
Zersetzungspunkt	$134^\circ \text{ \& } 140^\circ(2)$	$126\sim 127^\circ$	Nicht kristallinisch

LITERATUR

- (1) K. Nishida und H. Uota: Bull. Agric. Soc. Japan, **6**, 82~83 (1930); **7**, 1~3 (1931); **7**, 68 (1931).
- (2) J. Kawamura: Bull. Imp. Forest. Exp. Sta., No. **31**, 93~99 (1931).
- (3) R. T. Barker and H. G. Smith: A Research on the Pinus of Australia, Sydney, **3**, 416 (1910).
- (4) W. J. Blakie: J. Soc. Chem. Ind., **48**, 357 T (1929).
- (5) B. H. Goudie: J. Soc. Chem. Ind., **42**, 357 T (1923).
- (6) P. W. Aitken: J. Soc. Chem. Ind., **47**, 223 T (1928).
- (7) W. J. Blakie: J. Soc. Chem. Ind., **49**, 26 T (1930).

On the Vitamin B Content of Milk powder Prepared by Merrelle-Soule process in Japan. (pp. 495~498): By Umetaro SUZUKI, Sugao HIRAO and Ryosuke IKEDA. (Agr. Chemical Laboratory, Tokyo Imperial University.)

On Systematic Study of Alcohol and Carbohydrate Oxidizing Bacteria isolated from Fruits, and a New Classification of the Oxidizing Bacteria (Continued). (pp. 499~513): By Toshinobu ASAI. (Agr. Chemical Laboratory, Tokyo Imperial University.)

On the Constituents of Rice-embryo II.—On Vitamin E in Rice-embryo. (pp. 514~523): By Rieng-Ha KIMM. (Institute of Physical and Chemical Research.)

On the Comparison of the Nutritive Value of Butter and Margarine (Preliminary Report). (pp. 524~532): By Ume TANGE. (Institute of Physical and Chemical Research.)

Adding 15% margarine in the diet as the source of fats, the rats develop the deficiency of vitamin A within about two months. Giving daily two or three drops of cod-liver oil, when not too advanced, the rats are cured in two weeks.

The inferiority of the nutritive value of margarine compared with that of butter is likely due to the deficiency of vitamin A rather than the nature of the fats, that is, at least the nutritive value of margarine is improved by adding vitamin A.

Once given, vitamin A seems to be stored long in the body of rats, especially if vitamin A is given when young and never administered afterwards, the rats do not show its deficiency at least for two months and half.

The nutritive value of vegetable hydrogenated fats is generally superior to that of fish hydrogenated fats.

On the Relationship between the Absorption of Fats and their Nutritive Value (Preliminary Report). (pp. 533~537): By Ume TANGE. (Institute of Physical and Chemical Research.)

The main points in this study are:

A. To observe the growth of rats effected by various kinds of fats, with or without vitamin B in the diet.

B. To see the relationship of the amount of fats, the rate of absorption and the growth of rats.

The results are summarized as follows:

1. In the diet without yeast, the growth of rats is best with the diet containing butter, then Crisco, lard and coco-nut oil, and the last, control (excluding fats), whereas with the diet containing 2% yeast, control has the condition of growth as good as the diet with butter.

2. With more fats in the diet, absorption increases, but the growth of rats is not parallel. For example, with cono-nut oil, ill effects are produced on the growth of rats.